

Photothermal Lens Spectroscopy for Detection of Metallic Traces in Water

Fatima Matroodi^{*1,2}, Humberto Cabrera³, Dorota Korte⁴

¹Department of Physics, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

²Center for Research on Laser and Plasma, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran

³Optics Lab, The Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Trieste 34151, Italy

⁴Laboratory for Environmental Research, University of Nova Gorica, Vipavska 13, Nova Gorica 5000, Slovenia

Received: 02.01.2019 Final revised: 12.11.2019 Accepted: 28.12.2019

Abstract

In this paper, we study the analytical capabilities of photothermal lens spectroscopy technique for detection of trace amounts of contaminants in water. We use an experimental setup with two continuum lasers as pump and probe beams. Different concentrations of iron ions diluted in solvents with relative proportions 4:1 of water: ethanol is studied. To increase the technique sensitivity, lock-in amplifier and intensity modulation of the pump beam have been used. Additionally, the photothermal signal dependence on modulation frequency is investigated and the best working frequency according to signal enhancement and the lowest standard deviation is found to be 6 Hz. The obtained Limit of detection for doubly ionized iron at the optimum frequency is 20 ng/L.

Keywords: Spectroscopy, Photothermal lens, Iron ion, Water

*Corresponding Author: f.matroodi@scu.ac.ir



طیف‌سنجی عدسی نورگرمایی جهت تشخیص ناخالصی فلزی در آب

فاطمه مطرودی^{۱،۲*}، اومرتو کابرا^۳، دوروتا کورت^۴

^۱گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۲مرکز تحقیقات لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

^۳آزمایشگاه اپتیک، مرکز بین المللی عبدالسلام برای فیزیک نظری، تریست 34151، ایتالیا

^۴آزمایشگاه پژوهش محیطی، دانشگاه نووا گوريسا، ویپاسکا13، نووا گوريسا 5000، اسلونی

دریافت: 1397/10/12 ویرایش نهائی: 1398/08/21 پذیرش: 1398/10/07

چکیده

در این تحقیق، توانایی روش طیف‌سنجی عدسی نورگرمایی با چیدمان دو لیزر دمش و کاوشگر پیوسته برای آشکارسازی مقادیر جزئی ناخالصی در آب مورد بررسی قرار می‌گیرد. به این منظور، غلظت‌های مختلف یون آهن رقیق شده در محلول با نسبت چهار به یک آب و اتانول، مطالعه می‌شود. جهت افزایش حساسیت روش از تقویت‌کننده قفل‌شونده و مدولاسیون شدت باریکه دمش استفاده می‌شود. همچنین، وابستگی شدت سیگنال نورگرمایی به دست آمده برحسب فرکانس مدولاسیون باریکه دمش بررسی می‌شود و فرکانس بهینه براساس افزایش شدت سیگنال و کمترین انحراف معیار، 6Hz به دست می‌آید. در فرکانس بهینه، حد آشکارسازی این روش برای نمونه یون آهن دو بار یونیزه 20 نانوگرم بر لیتر است.

کلیدواژگان: طیف‌سنجی، عدسی نورگرمایی، یون آهن، آب

مقدمه

گرمایی را از طریق اثری که بر انتشار نور می‌گذارد، می‌توان با باریکه لیزر دومی که لیزر کاوشگر نامیده می‌شود، آشکار کرد. تغییرات شدت باریکه کاوشگر به مقدار گرمای تولید شده و در نتیجه به جذب نمونه وابسته است [8 و 9].

در این تحقیق، از اثر عدسی گرمایی برای تعیین غلظت‌های کم فلزات در آب استفاده می‌شود. فلزات مختلف می‌توانند از راه‌های مختلف از جمله مسیر رودخانه، هوا، فاضلاب‌های شهری، مواد استفاده شده جهت تصفیه آب که معمولاً نمک‌های فلزات هستند یا از لوله‌های انتقال آب وارد آب آشامیدنی شوند و در بعضی مواقع خطرات سلامتی یا مشکلات دیگر را به همراه خواهند داشت [10-12]. در این مطالعه توانایی

عدسی نورگرمایی اولین بار در سال 1965 به وسیله گروه گوردن با قرار دادن محفظه کوچک مایع درون تشدیدگر لیزر He-Ne مشاهده شد [1]. به دلیل حساسیت بالای این تکنیک، مطالعات طیف‌سنجی بسیاری در این زمینه انجام شده است و این تکنیک در اندازه‌گیری ارتعاشات مولکول‌های آلی [2]، بررسی حالت‌های برانگیخته الکترونی و نیز آشکارسازی غلظت‌های کم مواد در محلول به کار رفته است [3-7]. تکنیک عدسی نورگرمایی بر اساس اندازه‌گیری گرمای تولید شده در نمونه در اثر جذب نور است. گرمای ایجاد شده در ماده، گرادیان ضریب شکست تولید می‌کند که به آن اثر عدسی گرمایی می‌گویند. عدسی

* نویسنده مسئول: f.matroodi@scu.ac.ir



- تهیه ترکیب Fe(II) - 10 و 1- فنانترولین :
1 mL از 10 و 1- فنانترولین 30 میلی مولار به هر یک از
محلول‌های استاندارد Fe(II) تهیه شده، اضافه شد و
سپس با آب دوبار یونیزه تا حجم نهایی 25 mL رقیق
شد.

اندازه‌گیری pH محلول‌های تهیه شده نشان داد که pH
آنها در بازه pH بهینه برای واکنش ترکیب با 10 و 1-
فنانترولین یعنی pH بین 6 تا 9 قرار داشت.

10 و 1- فنانترولین یک ترکیب آلی چند حلقه‌ای است و
در حلال‌های آلی حل می‌شود. اهمیت آن این است که
10 و 1- فنانترولین معمولاً به‌عنوان لیگاند در تشکیل
ترکیبات قوی و پایدار با بیشتر یون‌های فلزی قابل
استفاده است و با Fe(II) ترکیب پایدار و بسیار رنگی
متماایل به قرمز تشکیل می‌دهد. همچنین، می‌توان مقدار
Fe(II) موجود در محلول را از طریق طیف‌سنجی
جذبی محلول رنگی به‌دست آمده با دقت بسیار بالایی
اندازه‌گیری کرد.

نمونه‌های به‌دست آمده در غلظت‌های بالاتر Fe(II)
رنگ قرمز شفاف دارند و با کاهش غلظت کمرنگ‌تر
می‌شوند و در غلظت‌های خیلی پایین بی‌رنگ هستند.

چیدمان آزمایشگاهی: شکل 1 شماتیک چیدمان
آزمایش طیف‌سنجی نورگرمایی به‌کار رفته را نمایش
می‌دهد. لیزر (Nd:YAG (CST- 532nm-1000mW)
(H- در هماهنگ دوم آن به‌عنوان لیزر دمش به‌کار رفت
و لیزر He-Ne (Melles Griot, 05-UR-111) در
طول موج 632/8nm و توان 5mW به‌عنوان لیزر
کاوشگر استفاده شد. جهت مدولاسیون شدت باریکه
دمش در فرکانس مورد نظر برای آزمایش، مولد سیگنال
(Rigol DG2041A) به‌لیزر دمش اتصال داده شد.
عدسی L3 (Thorlabs, LB1157-A) با فاصله
کانونی 10cm باریکه لیزر دمش را پس از بازتاب از

روش طیف‌سنجی عدسی نورگرمایی در تعیین میزان
یون آهن محلول در آب مطالعه شد. برای این منظور،
چیدمان آزمایشگاهی با دو لیزر مختلف برای دمش و
کاوشگر به‌کار رفت و آشکارسازی به‌وسیله فوتودیود
انجام شد.

کارهای آزمایشگاهی

آماده‌سازی نمونه‌ها: مراحل آماده‌سازی نمونه‌های
دارای غلظت‌های مختلف Fe(II) به‌صورت زیر بود.

- تهیه کلریدریک اسید (HCl) 6مولار:
4/9 mL کلریدریک اسید 37% (سیگما آلدریچ) با
افزودن آب دوبار یونیزه ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$) و رساندن
حجم آن به 10mL رقیق شد و کلریدریک اسید 6 مولار
به‌دست آمد.

- تهیه کلریدریک اسید (HCl) 0/1 مولار:
8/2mL کلریدریک اسید 37% (سیگما آلدریچ) با آب
دوبار یونیزه تا حجم 1000mL رقیق شد.

- تهیه 10 و 1- فنانترولین (PHN) 30 میلی مولار:
از افزودن 2/7 g از 10 و 1- فنانترولین تک‌آبه شرکت
مرک به 5mL از کلریدریک اسید 6مولار و رقیق
ساختن آن تا حجم 500mL با آب دوبار یونیزه به‌دست
آمد.

- تهیه محلول استوک Fe(II):
695/0 mg فرس سولفات هپتاهیدرات
(FeSO₄.7H₂O) شرکت مرک در 250 mL
کلریدریک اسید 0/1 مولار حل شد. غلظت Fe(II)
محلول استوک $570 \mu\text{gL}^{-1}$ بود.

- تهیه محلول‌های با غلظت‌های مختلف Fe(II) از
محلول استوک:

محلول‌های با غلظت‌های مختلف Fe(II) در بازه
 $0/05 \mu\text{gL}^{-1}$ تا $5 \mu\text{gL}^{-1}$ از رقیق ساختن محلول
استوک Fe(II) با ترکیب چهار به یک آب دوبار یونیزه
و اتانول (سیگما آلدریچ 99/9%) به‌دست آمد.

سیگنال حاصل از فوتودیود به وسیله تقویت‌کننده قفل‌شونده¹ (Stanford Research Systems SR510) پس از حذف نویز نمایش داده می‌شود. سیگنال هر نمونه پنج بار اندازه‌گیری شد و مقدار میانگین محاسبه و در نمودارها استفاده شد.

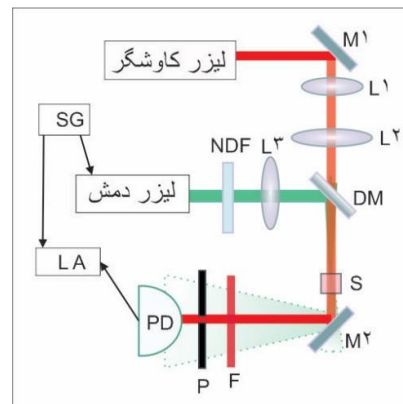
بحث و نتایج

در مرحله اول آزمایش، فرکانس بهینه جهت مدولاسیون شدت باریکه دمش مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از چیدمان آزمایشگاهی که در بخش قبل توضیح دادیم، رفتار شدت سیگنال نور گرمایی به دست آمده برحسب فرکانس مدولاسیون باریکه دمش ثبت شد. داده‌های نمایش داده شده در شکل 2 برای نمونه $5 \mu\text{g/L}$ است. با افزایش فرکانس مدولاسیون، سیگنال نور گرمایی ثبت شده رفتار کاهشی نشان می‌دهد. داده‌های حاصل با تابع توانی زیر

$$y = 803.54x^{-1.004}$$

برازشی با ضریب رگرسیون بالاتر از 0,99 دارد. علت این کاهش سیگنال را می‌توان برحسب رفتار گرمایی نمونه توجیه کرد. زیرا به دلیل رسانندگی گرمایی محدود ماده، تشکیل گرادیان دمایی در نمونه که لازمه تشکیل سیگنال نور گرمایی است، به زمان نیاز دارد. در فرکانس‌های بالا، ممکن است قبل از تشکیل گرادیان دمایی بیشینه، باریکه دمش قطع شود. اما در فرکانس‌های پایین، نمونه زمان کافی برای ساخت گرادیان دمایی و در نتیجه ساختار گرادیانی ضریب شکست دارد و می‌تواند از این طریق بر انتشار باریکه کاوشگر اثر قابل توجهی بگذارد [13]. بنابراین، کاهش فرکانس به افزایش سیگنال عدسی نور گرمایی کمک می‌کند. در شکل 2 انحراف معیار سیگنال به دست آمده به ازای فرکانس‌های مختلف نیز نمایش داده شده است. هرچند کاهش فرکانس به افزایش سیگنال می‌انجامد،

آینه دورنگی DM (Thorlabs, DMLP550) درون نمونه متمرکز می‌کند.



شکل 1. چیدمان آزمایشگاهی عدسی نور گرمایی. لیزر کاوشگر موج پیوسته $632,8 \text{ nm}$ ، لیزر دمش موج پیوسته 532 nm ، مولد سیگنال، تقویت کننده، LA: NDF: فیلتر جهت کاهش شدت لیزر دمش، PD: فوتودیود، F: فیلتر جهت حذف باریکه سبز، M: آینه، DM: آینه دورنگی جهت عبور باریکه قرمز و بازتاب باریکه سبز، L: عدسی، S: نمونه مایع.

باریکه کاوشگر به وسیله دو عدسی $L1$ و $L2$ موازی می‌شود و با از عبور از آینه دورنگی DM هم‌خط با باریکه دمش در یک راستا از نمونه می‌گذرد. آینه $M2$ (PF10-03-P01) باریکه کاوشگر را پس از عبور از نمونه به طرف آشکارساز فوتودیود (PD Thorlabs, PDA 36A-EC) بازتاب می‌دهد. آینه $M2$ برای باریکه کاوشگر بازتاب بالا و برای باریکه دمش عبور بالایی دارد. همچنین، برای تضعیف بیشتر آنچه از باریکه دمش ممکن است به آشکارساز برسد، یک فیلتر تداخلی (MELLES GRIOT) F با طول موج مرکزی $632,8 \text{ nm}$ در مسیر قرار گرفت. یک روزنه 1 mm جلوی فوتودیود تعبیه شده است که هدف از آن عبور دادن تنها بخش مرکزی باریکه کاوشگر است. به این ترتیب تغییر توزیع شدت باریکه کاوشگر در اثر تشکیل عدسی نور گرمایی در نمونه و در نتیجه واگرایی و یا همگرایی باریکه پس از اندرکنش با آن را می‌توان به وسیله تغییر مقدار شدت عبوری از روزنه آشکار کرد.

¹Lock-in amplifier

همان‌طور که نمودار ستونی انحراف معیار نشان می‌دهد، در فرکانس‌های خیلی پایین، نویز و افت و خیز سیگنال به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. این مسأله، انتخاب فرکانس مدولاسیون بهینه در این روش را با در نظر گرفتن هر دو پارامتر شدت سیگنال و مقدار انحراف معیار، لازم می‌دارد. بر همین اساس، در این تحقیق، فرکانس بهینه بر پایه بزرگی در کنار افت و خیز کمتر سیگنال بررسی شد و فرکانس 6Hz برای مدولاسیون باریکه دمش انتخاب شد.

$$y = a + bx \quad 1$$

با استفاده از این مدل خطی، حساسیت، حد آشکارسازی² LOD و حد اندازه‌گیری³ LOQ را می‌توان تعریف کرد. b، شیب خط منحنی کالیبراسیون به‌عنوان حساسیت روش در نظر گرفته می‌شود. با نمایش انحراف معیار حلال خالی بدون نمونه با SD، حد آشکارسازی و اندازه‌گیری را می‌توان به ترتیب با معادله‌های 2 و 3 تعریف کرد [14].

$$LOD = (3 * SD)/b \quad 2$$

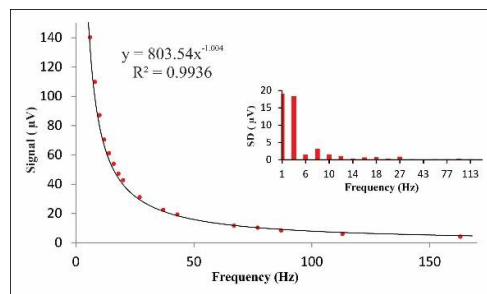
$$LOQ = (10 * SD)/b \quad 3$$

در این مطالعه نیز، LOD یا حد آشکارسازی را از تقسیم سه برابر انحراف معیار ثبت شده برای نمونه حلال تنها که فاقد Fe (II) است بر شیب خط به دست آمده از برازش نمودار کالیبراسیون محاسبه کردیم. مقدار حاصل 20 نانوگرم بر لیتر شد. حد اندازه‌گیری یا LOQ کمترین غلظتی از نمونه است که می‌توان آن را با قطعیت قابل قبولی تعیین کرد. LOQ نیز با استفاده از نمودار و معادله 3 برابر با 66/7 نانوگرم بر لیتر به دست آمد.

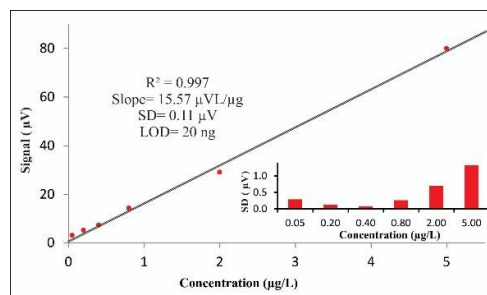
نتیجه‌گیری

در این مطالعه، چیدمانی ساده برای انجام طیف‌سنجی نورگرمایی با لیزر دمشی که مطابق با طول‌موج جذب نمونه مورد آزمایش (Fe(II)-10 و 1-فناترولین) است، به کار رفت. با انتخاب فرکانس بهینه جهت مدولاسیون باریکه دمش و استفاده از آشکارساز قفل‌شونده، حد آشکارسازی از مرتبه نانوگرم بر لیتر به دست آمد. این

شکل 2. نمودار شدت سیگنال برحسب فرکانس مدولاسیون شدت باریکه دمش. همراه با نمودار ستونی که انحراف معیار سیگنال ثبت شده در هر فرکانس را نمایش می‌دهد.



در مرحله بعد، حساسیت روش عدسی نورگرمایی در آشکارسازی و اندازه‌گیری یون فلزی Fe(II) مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل 3. نمودار کالیبراسیون شدت سیگنال برحسب غلظت نمونه‌های Fe (II). همراه با نمودار ستونی که انحراف معیار سیگنال ثبت شده برای هر غلظت را نمایش می‌دهد.

شکل 3 نتایج به دست آمده از چیدمان آزمایشگاهی را برای نمونه‌های با غلظت‌های مختلف Fe(II) نشان می‌دهد. انحراف معیار هر نقطه نمودار را نیز در نمودار

³ Limit of quantification

² Limit of detection

[6] H. Cabrera, E. Cedeño, P. Grima, E. Marín, A. Calderón, O. Delgado, Thermal lens microscope sensitivity enhancement using a passive Fabry–Perot-type optical cavity, *Laser Physics Letters* **13** (2016) 055702. <https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/5/055702>

[7] H. Cabrera, J. Akbar, D. Korte, E.E. Ramírez-Miquet, E. Marín, J. Niemela, Z. Ebrahimpour, K. Mannatunga, M. Franko, Trace detection and photothermal spectral characterization by a tuneable thermal lens spectrometer with white-light excitation, *Talanta* **183** (2018) 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.073>

[8] M. Franko, C.D. Tran, Thermal lens spectroscopy, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation* Wiley Online Library (2006).

<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a9079>

[9] H. Cabrera, I. Ashraf, F. Matroodi, E.E. Ramírez-Miquet, J. Akbar, J.J. Suárez-Vargas, J.B. Ramírez, D. Korte, H. Budasheva, J. Niemela, Photothermal lens technique: a comparison between conventional and self-mixing schemes, *Laser Physics* **29** (2019) 055703. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab0a66>

[10] A.H. Smith, E.O. Lingas, M. Rahman, Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, *Bulletin of the World Health Organization* **78** (2000) 1093-1103.

<http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=1478462>

[11] C. Martyn, C. Osmond, J. Edwardson, D. Barker, E. Harris, R. Lacey, Geographical relation between Alzheimer's disease and aluminium in drinking water, *The Lancet* **333** (1989) 61-62.

نتیجه، توانایی بالای این روش و چیدمان را در تعیین حتی ناخالصی‌هایی به‌اندازه بسیار جزئی در آب نشان می‌دهد.

سپاس‌گزاری

از مرکز بین‌المللی عبدالسلام برای فیزیک نظری، ICTP، که همه آزمایش‌های این تحقیق در آنجا انجام شد، سپاس‌گزاریم.

مرجع‌ها

[1] J. Gordon, R. Leite, R.S. Moore, S. Porto, J. Whinnery, Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples, *Journal of Applied Physics* **36** (1965) 3-8.

<https://doi.org/10.1063/1.1713919>

[2] T. Higashi, T. Imasaka, N. Ishibashi, Thermal lens spectrophotometry of gaseous hydrocarbon molecules in the infrared region, *Analytical chemistry* **56** (1984) 2010-2013.

<https://doi.org/10.1021/ac00276a007>

[3] R.L. Swofford, M. Long, A. Albrecht, C–H vibrational states of benzene, naphthalene, and anthracene in the visible region by thermal lensing spectroscopy and the local mode model, *The Journal of Chemical Physics* **65** (1976) 179-190.

<https://doi.org/10.1063/1.432815>

[4] R.W. Redmond, S.E. Braslavsky, Time-resolved thermal lensing and phosphorescence studies on photosensitized singlet molecular oxygen formation. Influence of the electronic configuration of the sensitizer on sensitization efficiency, *Chemical physics letters* **148** (1988) 523-529.

[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(88\)80325-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)80325-7)

[5] A. Marcano, H. Cabrera, M. Guerra, R.A. Cruz, C. Jacinto, T. Catunda, Optimizing and calibrating a mode-mismatched thermal lens experiment for low absorption measurement, *Journal of the Optical Society of America B* **23** (2006) 1408-1413. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.23.001408>

[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(89\)91425-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(89)91425-6)

[12] S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* **636** (2007) 178-242.
<https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>

[13] S. Lu, W. Min, S. Chong, G.R. Holtom, X.S. Xie, Label-free imaging of heme proteins with two-photon excited photothermal lens microscopy, *Applied Physics Letters* **96** (2010) 113701.
<https://doi.org/10.1063/1.3308485>

[14] A. Shrivastava, V.B. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods, *Chronicles of young scientists* **2** (2011) 21.
<http://www.cysonline.org/text.asp?2011/2/1/21/79345>